



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/86, 53/94, B01J 23/34	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/26715 (43) Date de publication internationale: 3 juin 1999 (03.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02496 (22) Date de dépôt international: 23 novembre 1998 (23.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/14771 25 novembre 1997 (25.11.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de l'Isle, F-92800 Puteaux (FR). FRITZ, Arno [FR/FR]; 18, rue Cuvier, F-75005 Paris (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITION BASED ON MANGANESE AND USE FOR TRAPPING NO _x FOR TREATING EXHAUST GASES (54) Titre: COMPOSITION A BASE DE MANGANESE ET UTILISATION COMME PIEGE A NO _x POUR LE TRAITEMENT DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT (57) Abstract <p>The invention concerns compositions for trapping NO_x. In a first embodiment, the composition comprises a supported phase containing manganese and at least another element selected among terbium, gadolinium, europium, samarium, neodymium and praseodymium and a support based on cerium oxide or a mixture of cerium oxide and zirconium oxide. In a second embodiment, the composition comprises a supported phase and a support of the same type as for the first embodiment. The invention is characterised in that manganese and potassium are brought by potassium permanganate. In another embodiment, the composition consists essentially of manganese and cerium oxide. Said compositions can be used in a process for treating gases for reducing nitrogen oxide emission.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne des compositions du type pièges à NO_x. Selon un premier mode de réalisation, la composition comprend une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euprécium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium ou d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium. Selon un second mode de réalisation, la composition comprend une phase supportée et un support du même type que pour le premier mode et elle est caractérisée en ce que le manganèse et le potassium sont apportés par le permanganate de potassium. Selon un autre mode de réalisation, la composition est constituée essentiellement de manganèse et d'oxyde de cérium. Ces compositions peuvent être utilisées dans un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION A BASE DE MANGANESE ET UTILISATION COMME PIEGE A NOx
POUR LE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT

RHONE-POULENC CHIMIE

5

La présente invention concerne une composition à base de manganèse et son utilisation pour le traitement de gaz d'échappement.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment, est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx dans ce cas. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ces moteurs.

Il existe donc un besoin réel d'un catalyseur efficace pour la réduction des émissions des NOx pour ce type de moteurs et, plus généralement, pour le traitement de gaz contenant des NOx.

Comme type de catalyseurs susceptibles de répondre à ce besoin, on a proposé des systèmes appelés pièges à NOx, qui sont capable d'oxyder NO en NO₂ puis d'adsorber le NO₂ ainsi formé. Dans certaines conditions, le NO₂ est relargué puis réduit en N₂ par des espèces réductrices contenues dans les gaz d'échappement. Ces pièges à NOx sont généralement à base de platine. Or, le platine est un élément cher. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer d'un système sans platine pour réduire les coûts des catalyseurs.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'un catalyseur qui peut être utilisé comme piège à NOx sans utiliser nécessairement du platine.

Dans ce but, et selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend du manganèse, de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et elle est caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euprium, le samarium, le néodyme et le praséodyme.

Selon un second mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend du manganèse et du potassium, et de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de

cérium et d'oxyde de zirconium et elle est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé dans lequel au moins un des deux éléments manganèse et potassium est apporté au moins en partie par le permanganate de potassium.

5 L'invention concerne en outre un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote par piégeage desdits oxydes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition constituée essentiellement par du manganèse et de l'oxyde de cérium.

L'invention concerne enfin un procédé du même type utilisant les compositions selon les deux modes de réalisation précités.

10 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

La composition de l'invention se caractérise par la nature des éléments qui la constituent et qui ont été mentionnés plus haut. On notera ici que dans cette
15 composition, l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium peuvent former un support, les autres éléments formant une phase supportée. Ceci signifie que l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium peuvent constituer le ou les éléments majoritaires de la composition sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. Pour simplifier, on parlera dans la
20 suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

Dans le cadre du premier mode de réalisation mentionné plus haut, la composition
25 peut comprendre une phase supportée qui est à base de manganèse en combinaison avec du terbium, du gadolinium, du samarium, du néodyme ou du praséodyme ou encore d'un mélange de manganèse et d'au moins deux de ces éléments. Selon une variante de ce premier mode de réalisation, la composition peut comprendre en outre un alcalin qui peut être plus particulièrement le sodium ou le potassium. Cet élément alcalin
30 peut appartenir à la phase supportée.

Dans le cas du second mode de réalisation, la composition peut comprendre une phase supportée qui est à base de manganèse en combinaison avec du potassium. En outre, au moins un des deux éléments manganèse et potassium est apporté au moins en partie par du permanganate de potassium au cours du procédé de préparation de la
35 composition. Il faut noter qu'un seul élément peut être apporté par le permanganate et seulement en partie. A l'opposé, et d'une manière préférée, il est aussi possible d'apporter les deux éléments totalement par la voie permanganate. Entre ces deux possibilités, toutes les autres variantes sont envisageables. Ce mode de réalisation

permet d'obtenir des compositions présentant des capacités élevées d'adsorption des NOx.

Les quantités d'éléments de la phase supportée de la composition peuvent varier dans de larges proportions. La proportion minimale est celle en deçà de laquelle on n'observe plus d'activité d'adsorption des NOx. Ainsi, les proportions en manganèse peuvent varier entre 2 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Celles en terbium, gadolinium, samarium, néodyme, praséodyme et/ou potassium peuvent varier entre 1 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Ces proportions sont exprimées en % atomique par rapport à la somme du support et des éléments concernés de la phase supportée. On précise ici et pour l'ensemble de la description que le manganèse et les autres éléments sont présents sous forme oxyde dans les compositions décrites.

Les supports à base d'oxyde de cérium ou d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium sont bien connus. On peut mentionner plus particulièrement pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A- 605274 et EP-A-735984 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut plus particulièrement utiliser les supports à base d'oxyde de cérium et de zirconium dans lesquels ces oxydes sont présents dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1. Pour ces mêmes supports, on peut aussi utiliser ceux qui se présentent sous forme d'une solution solide. Dans ce cas, les spectres en diffraction X du support révèlent au sein de ce dernier l'existence d'une seule phase homogène. Pour les supports les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérique CeO_2 cubique cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Selon une variante de l'invention, on utilise des supports qui sont caractérisés par leur surface spécifique à certaines températures ainsi que par leur capacité de stockage de l'oxygène.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Ainsi, on peut utiliser des supports à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 et présentant une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g. Une autre caractéristique des supports de cette variante est leur capacité de stockage de l'oxygène. Cette capacité mesurée à 400°C est d'au moins 1,5ml d'O₂/g. Elle peut être plus particulièrement d'au moins 1,8ml d'O₂/g. Cette capacité est déterminée par un test

qui évalue la capacité du support ou du produit à successivement oxyder des quantités injectées de monoxyde de carbone d'oxygène et à consommer des quantités injectées d'oxygène pour réoxyder le produit. La méthode employée est dite alternée.

5 Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire de boucle contenant 16ml de gaz. Les quantités injectées de CO sont effectués en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les quantités injectées d'O₂ se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O₂ dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

10 La quantité d'oxygène consommée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène. La valeur caractéristique du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée en ml d'oxygène (dans les conditions normales de température et de pression) par gramme de produit introduit et elle est mesurée à 400°C. Les mesures de capacité de stockage d'oxygène données ici et dans le reste de la description sont faites sur des produits
15 prétraités à 900°C sous air pendant 6 heures dans un four à moufle.

Dans le cas de la variante décrite ci-dessus et mettant en oeuvre des supports définis par leurs surface spécifiques et leur capacité de stockage de l'oxygène, le support peut être obtenu par un procédé dans lequel on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et une solution de zirconium qui est telle que la
20 quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65; on chauffe ledit mélange; on récupère le précipité obtenu et on calcine ce précipité.

Ce procédé va maintenant être décrit plus précisément.

La première étape de ce procédé consiste à préparer un mélange en milieu
25 liquide, généralement en phase aqueuse, contenant au moins un composé de cérium et un composé de zirconium. Ce mélange est préparé en utilisant une solution de zirconium.

Cette solution de zirconium peut provenir de l'attaque acide d'un réactif comprenant du zirconium. Comme réactif approprié, on peut citer le carbonate, l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium. L'attaque peut être faite avec un acide inorganique
30 comme l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. L'acide nitrique est l'acide préféré, et on peut mentionner ainsi tout particulièrement l'utilisation d'un nitrate de zirconyle provenant de l'attaque nitrique d'un carbonate de zirconium. Ce peut être aussi un acide organique tel que l'acide acétique ou l'acide citrique.

35 Cette solution de zirconium doit présenter la caractéristique suivante. La quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution doit vérifier la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65. Plus particulièrement, ce rapport peut être d'au plus 1,5 et encore plus particulièrement d'au

plus 1,3. Généralement, la surface spécifique du produit obtenu a tendance à augmenter lorsque ce rapport décroît.

Le dosage acide-base se fait d'une manière connue. Pour l'effectuer dans des conditions optimales, on peut doser une solution qui a été amenée à une concentration d'environ $3 \cdot 10^{-2}$ mole par litre exprimée en élément zirconium. On y ajoute sous agitation une solution de soude 1N. Dans ces conditions, la détermination du point équivalent (changement du pH de la solution) se fait d'une manière nette. On exprime ce point équivalent par le rapport molaire OH^-/Zr .

A titre de composés du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium comme les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir du cérium à l'état céreux mais il est préférable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui peut constituer une matière première intéressante.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle $n1$ représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation; $n2$ représente le nombre de moles d'ions OH^- effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et $n3$ représente le nombre total de moles d'ions OH^-

apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($r=4$). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

Les quantités de cérium et de zirconium présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention d'un support à la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé étudié, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Il peut être avantageux d'introduire après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniacale, dans le milieu de précipitation. Ceci permet d'augmenter les rendements de récupération en l'espèce précipitée.

Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, après l'étape de chauffage, de l'eau oxygénée.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, après récupération du produit et addition éventuelle de la base ou de l'eau oxygénée, une étape de chauffage telle que décrite ci-dessus, en remettant alors le produit en milieu liquide, notamment dans l'eau, et en effectuant par exemple des cycles de traitements thermiques.

Dans une dernière étape du procédé, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, est ensuite calciné. Selon un mode de réalisation particulier, il est possible après le traitement de thermohydrolyse et éventuellement après remise du produit en milieu liquide et un traitement supplémentaire de sécher directement le milieu réactionnel obtenu par atomisation.

La calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes, et elle est aussi choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure du support et en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 4 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

On notera que dans le cas d'un support à base d'oxyde de cérium, il est possible d'utiliser un support qui comprend, outre l'oxyde de cérium, un stabilisant de la surface spécifique qui est choisi dans le groupe des terres rares. Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La terre rare peut être plus particulièrement le praséodyme, le terbium ou le lanthane. Il est à noter qu'il est ainsi possible d'avoir une composition selon l'invention qui comprend une terre rare à la fois dans la phase supportée et dans le support.

Dans le procédé de préparation des compositions de l'invention comprenant un support et une phase supportée, le dépôt de la phase supportée sur le support se fait de manière connue. On peut procéder en utilisant une méthode par imprégnation. On

forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés des éléments de la phase supportée.

A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

5 On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

10 On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine. Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser un support qui n'a pas encore été calciné préalablement à l'imprégnation.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

15 Dans le cas du second mode de réalisation décrit plus haut, on utilise bien entendu comme sel de manganèse et de potassium, le permanganate de potassium. Le cas échéant, la partie complémentaire en manganèse et/ou potassium peut être apportée par des sels du type décrit plus haut.

20 Dans le cas des compositions dont la phase supportée contient une terre rare, il peut être avantageux de déposer d'abord la terre rare et ensuite le manganèse.

25 Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote mettant en oeuvre les compositions de l'invention.

30 L'invention concerne en outre, comme indiqué plus haut, l'utilisation dans ce traitement d'une composition constituée essentiellement par du manganèse et de l'oxyde de cérium. Par "consiste essentiellement", on entend que cette composition peut avoir une activité catalytique (c'est à dire ici une activité de piège à NOx) en l'absence de tout autre élément que le manganèse et l'oxyde de cérium. On notera que dans le cas de l'utilisation d'une composition constituée essentiellement par du manganèse et de l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium peut former un support, le manganèse formant une phase supportée.

35

Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

5 Les compositions de l'invention fonctionnent comme pièges à NOx lorsqu'elles sont mises en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à
10 la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz sont ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de
15 moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Les compositions de l'invention peuvent être associées à des systèmes complémentaires de dépollution, comme des catalyseurs trois voies, qui sont efficaces
20 lorsque la valeur de λ est inférieure ou égale à 1 dans les gaz, ou encore à des systèmes à injection d'hydrocarbures ou à recyclage des gaz d'échappement (système EGR) pour les diesels.

L'invention concerne aussi un système catalytique pour le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, gaz qui peuvent être du type de
25 ceux mentionnés précédemment et tout particulièrement ceux présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique. Ce système comprend une composition telle que décrite plus haut.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, le test catalytique est réalisé de la manière suivante :

30 On charge 0,15 g du piège à NOx en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250 mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume):

35 - NO : 300 ppm
- O₂ : 10 %
- CO₂ : 10 %
- H₂O : 10 %

- N₂ : qsp 100 %

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 150.000 h⁻¹.

Les signaux de NO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont enregistrés en permanence,
5 ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NO_x sont donnés par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS,
basé sur le principe de la chimiluminescence.

L'évaluation des pièges à NO_x comporte deux parties:

• tout d'abord, on détermine la température d'adsorption maximale, en
10 adsorbant les NO_x à 125 °C pendant 15 minutes, et en chauffant ensuite sous le
même mélange à 600 °C. Le profil des NO_x montre un maximum d'adsorption à une
certaine température.

• dans un deuxième temps, on détermine la quantité adsorbée en isotherme à
la température d'adsorption maximale.

15 La quantité est calculée par intégration.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation et l'utilisation d'un catalyseur dont la phase
supportée est à base de manganèse et de potassium.

20 On utilise du permanganate de potassium (99,5% KMnO₄) et, à titre de support,
de l'oxyde de cérium HSA5® de Rhône-Poulenc, de volume poreux déterminé à l'eau
de 0,35cm³/g et qui n'est pas calciné avant le dépôt de l'élément actif. Les teneurs en
Mn et K déposées sont égales à 16% respectivement([Mn] ou [K]/ ([Mn]+[K]+[CeO₂])= 0,16). Le potassium et le manganèse sont déposés par imprégnation à sec, le support
25 est imprégné par une solution de KMnO₄ de volume égal au volume poreux du support
et de concentration permettant d'atteindre les teneurs en Mn et K recherchées. Le
support imprégné est séché ensuite à l'étuve à 110°C puis il est calciné à 750°C
pendant 2h avec une montée en température de 5°C/min. Sa surface spécifique BET
(SBET) est égale à 9m²/g.

30

EXEMPLES 2 à 7

Matières premières:

On utilise du nitrate de manganèse Mn(NO₃)₂, du nitrate de praséodyme
35 Pr(NO₃)₃, du nitrate de gadolinium Gd(NO₃)₃, du nitrate de samarium Sm(NO₃)₃, du
nitrate de néodyme Nd(NO₃)₃, du nitrate de terbium Tb(NO₃)₃.

Le support utilisé est de l'oxyde de cérium calciné 2 heures à 500°C.

Teneurs en éléments supportés:

1^{ère} étape: Dépôt du 1^{er} élément supporté

- 5 Elle consiste à déposer l'élément supporté à savoir 10% atomique dans le cas de Gd, Sm, Nd, Pr, Tb par rapport à la somme des nombres de moles de l'élément et de moles d'oxyde de cérium à savoir:

$$[X]/([X] + [CeO_2]) = 0,1$$

avec X= Gd, Sm, Nd, Pr, Tb

10

2^{ème} étape: Dépôt du 2^{ème} élément supporté

- Elle consiste à déposer le deuxième élément supporté à savoir 10% atomique de Mn par rapport à la somme des nombres de moles des éléments et de moles d'oxyde de cérium à savoir:

15

$$[Y]/([X] + [Y] + [CeO_2]) = 0,1$$

avec Y= Mn

20

Voies de synthèses:

On utilise dans tous les cas l'imprégnation à sec.

Imprégnation à sec:

25

Elle consiste à imprégner le support considéré avec l'élément supporté dissout dans une solution de volume égal au volume poreux du support (déterminé à l'eau : 0.4cm³/g) et de concentration permettant d'atteindre le dopage recherché.

Dans le cas présent les éléments sont imprégnés sur le support l'un à la suite de l'autre.

30

Le protocole opératoire est le suivant:

35

- Imprégnation à sec du premier élément
- Sèchage à l'étuve (110°C, 2H)
- Calcination 2h 500°C (5°C/min)
- Imprégnation à sec du deuxième élément
- Sèchage à l'étuve (110°C, 2H)
- Calcination 2h 500°C (5°C/min)

Produits obtenus:

Exemple 2 : [Gd]=10% atomique, [Mn]=10% atomique, SBET= 107m²/g

Exemple 3 : [Sm]=10% atomique,[Mn]=10% atomique, SBET=107 m²/g

5 Exemple 4 : [Nd]=10% atomique,[Mn] =10% atomique, SBET=106 m²/g

Exemple 5 : [Pr]=10% atomique, [Mn]=10% atomique, SBET= 100 m²/g

Exemple 6 : [Tb]=10% atomique, [Mn]=10% atomique, SBET= 125m²/g

Exemple 7 : [Mn]=10% atomique, SBET= 128m²/g

Pour l'exemple 7 un seul élément a été déposé.

10

EXEMPLES 8 à 10

On utilise les mêmes matières premières et le même support que dans les exemples 2 à 7 avec en outre du nitrate de sodium et du nitrate de potassium.

15 On procède en trois étapes. La première consiste à déposer le manganèse dans une quantité de 10% atomique par rapport à la somme des nombres de moles de manganèse et de moles d'oxyde de cérium à savoir:

$$[\text{Mn}] / [\text{Mn}] + [\text{CeO}_2] = 0,1$$

20 Dans la deuxième étape, on dépose le deuxième élément supporté dans une quantité de 10% atomique par rapport à la somme des nombres de moles des éléments et de moles d'oxyde de cérium à savoir:

$$[\text{Y}] / [\text{Mn}] + [\text{Y}] + [\text{CeO}_2] = 0,1$$

avec Y=Pr, Nd

25 Dans la troisième étape, on dépose le troisième élément supporté dans une quantité de 5% atomique par rapport à la somme des nombres de moles des éléments et de moles d'oxyde de cérium à savoir:

$$[\text{Z}] / [\text{Mn}] + [\text{Y}] + [\text{Z}] + [\text{CeO}_2] = 0,05$$

avec Z=Na, K

On imprègne à sec comme dans les exemples 2 à 7.

30

Produits obtenus:

Exemple 8: [Mn] = 10% atomique, [Nd]=10% atomique , [K]=5% atomique, SBET= 91 m²/g

35 Exemple 9: [Mn] = 10% atomique, [Pr]=10% atomique , [K]=5% atomique, SBET= 92 m²/g

Exemple 10: [Mn] = 10% atomique, [Pr]=10% atomique , [Na]=5% atomique, SBET= 90 m²/g

Les résultats du test catalytique sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Exemple	Quantité adsorbée (10^{-5} mole NO/150mg de produit)	Température d'adsorption maximale (°C)
1	6,9	370
2	3,5	230
3	3,6	240
4	3,8	240
5	4	240
6	3,4	240
7	4,2	225
8	4,3	270
9	4,2	280
10	4,9	270

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote par piégeage desdits oxydes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition
5 constituée essentiellement par du manganèse et de l'oxyde de cérium.
- 2- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote par piégeage desdits oxydes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition comprenant du manganèse, de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et
10 d'oxyde de zirconium et en outre au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise une composition comprenant en outre un alcalin.
15
- 4- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote par piégeage desdits oxydes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition comprenant du manganèse et du potassium, de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et qui a été obtenue par une voie dans
20 laquelle au moins un des deux éléments manganèse et potassium est apporté au moins en partie par le permanganate de potassium.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition dans laquelle l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et
25 d'oxyde de zirconium forme un support, les autres éléments formant une phase supportée.
- 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.
30
- 7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite un gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique.
- 8- Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la teneur en
35 oxygène des gaz est d'au moins 5% en volume.
- 9- Composition comprenant du manganèse, de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, caractérisée en ce qu'elle contient en outre

au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme.

5 10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un alcalin.

10 11- Composition comprenant du manganèse et du potassium, et de l'oxyde de cérium ou un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé dans lequel au moins un des deux éléments manganèse et potassium est apporté au moins en partie par le permanganate de potassium.

15 12- Composition selon l'une des revendications 9, 10 ou 11, caractérisée en ce que l'oxyde de cérium ou le mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium forme un support, les autres éléments formant une phase supportée.

20 13- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et en ce qu'il présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.

25 14- Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 et en ce qu'il est obtenu par un procédé dans lequel on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et une solution de zirconium qui est telle que la quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65; on chauffe ledit mélange; on récupère le précipité obtenu et on
30 calcine ce précipité.

15- Système catalytique pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/86 B01D53/94 B01J23/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 21506 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 July 1996	1,2,5-9, 11,12, 14,15
A	see the whole document	3,4,10, 13
X	WO 97 10892 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 27 March 1997	1,5-8,15
A	see claims; examples	2-4,9-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 1999

Date of mailing of the international search report

16/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9621506 A	18-07-1996	FR 2729309 A	19-07-1996
		AU 4492196 A	31-07-1996
		CA 2209606 A	18-07-1996
		CN 1173832 A	18-02-1998
		EP 0802824 A	29-10-1997
		JP 10505786 T	09-06-1998
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A	21-03-1997
		AU 7088196 A	09-04-1997
		CA 2230714 A	27-03-1997
		CN 1200053 A	25-11-1998
		EP 0861116 A	02-09-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No

PCT/FR 98/02496

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B01D53/86 B01D53/94 B01J23/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 21506 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 juillet 1996	1,2,5-9, 11,12, 14,15
A	voir le document en entier	3,4,10, 13
X	WO 97 10892 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 27 mars 1997	1,5-8,15
A	voir revendications; exemples	2-4,9-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bogaerts, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la demande internationale No

PCT/FR 98/02496

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9621506 A	18-07-1996	FR 2729309 A	19-07-1996
		AU 4492196 A	31-07-1996
		CA 2209606 A	18-07-1996
		CN 1173832 A	18-02-1998
		EP 0802824 A	29-10-1997
		JP 10505786 T	09-06-1998
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A	21-03-1997
		AU 7088196 A	09-04-1997
		CA 2230714 A	27-03-1997
		CN 1200053 A	25-11-1998
		EP 0861116 A	02-09-1998